

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

[Seal] Union of Soviet Socialist Republics

(19) SU (11) 334,845 A

(51)Int.Cl⁹ C08I 63/52;
C08F 4/42

State Committee of the USSR for
Inventions and Discoveries

DESCRIPTION OF INVENTION

with Author's Certificate

(21) 1465313/23-05

(22) 7/22/70

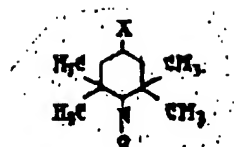
(46) 1/30/84, Bulletin No. 4

(72) L.I. Makhonina, G. V. Korolev, and E. G. Rozantsev

(71) Branch of the Institute of Chemical Physics, Academy of Sciences, USSR

(53) 678.764. 43 (088.8)

(54) (57) METHOD FOR INHIBITING RADICAL POLYMERIZATION OF
OLIGOESTER ACRYLATES by means of introducing an inhibitor into the
polymerizing mass, characterized in that, for the purpose of expanding the
assortment range of inhibitors that possess good compatibility with the
oligomeric composition and to decrease polymer coloration, compounds that
have iminoxyl free radicals of general formula



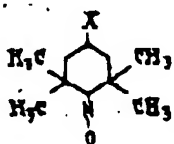
where X is CH₂, CHOH, CHOCOR, CO, CHNH₂,

are used as the inhibitor.

A method for inhibiting radical polymerization of oligoester acrylates by means of introducing an inhibitor into the polymer mass, for example, the [illegible]^{*} with additions of [illegible]^{**}, is known.

The disadvantage of the inhibitor that is applied is its small effectiveness in the absence of I_2 . However, the addition of I_2 causes difficulties, since it reacts with the components of the polymerizing composition, uselessly consuming them. In addition, after polymerization, the material becomes colored.

It is suggested [in the present invention] to apply as the inhibitor of polymerization of oligoester acrylates, compounds that have iminoxyl free radicals of the general formula



where X is CH_2 , $CHOH$, $CHOCOR$, CO , $CHNH_2$.

The application of these compounds is efficient, since iminoxyl free radicals possess good compatibility with organic substances and practically do not color the products produced from polymers.

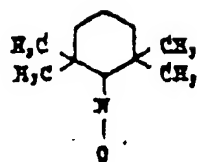
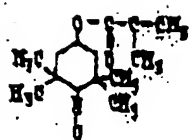
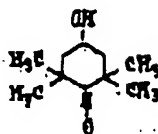
^{*} possibly "hydroxyl" or "hydronium"—Trans. note.

^{**} possibly " H_2 "—Trans. note.

Example 1. The following composition capable of polymerization was poured into four reaction vessels: the dimer acrylate bistriethylene glycol phthalate (MGF-9), which is loaded with the initiator azobisisobutyronitrile (ABN) in an amount of 1.7 wt.%, and the following iminoxyl free radical is added: 2,2,6,6-tetramethyl-4-oxopiperidine-1-oxyl (ISP₅) in amounts of 0.009, 0.22*, 0.045, and 0.062 wt.%, respectively, in the four vessels. An inhibition of polymerization was observed in all the vessels, and this inhibition was greater, the higher the concentration of inhibitor introduced. Thus, for example, in the first vessel, the inhibition of polymerization (in other words, the reduced capacity of the composition) was 18.75 min; in the second case, it was 36 min; in the third case, it was 81.75 min; and in the fourth case, it was 106 min. The hardening temperature in all cases was 60 °C.

Example 2. MGF-9, which was loaded with azobisisobutyronitrile in an amount of 1.7 wt.% was poured into three reaction vessels. An addition of iminoxyl free radicals (in the same molar concentrations) was introduced into the polymerization composition of MGF-9. 0.01 wt.% of the iminoxyl free radicals of the formulas corresponding to:

* sic; probably a misprint for 0.022—Trans. note.

(ISP₁)(ISP₂)(ISP₃)

was introduced into the first vessel; 0.014 wt.% of these free radicals was introduced into the second vessel, and 0.01 wt.% was introduced into the third vessel.

In all cases, the same reactive capacity of the composition was observed (-20 min). The hardening temperature was 60 °C.

Example 3. MGF-9, which was supplied with an ABN (0.5 wt.%) inhibitor and an ISP₃ (0.025 wt.%) inhibitor was poured into the reaction vessel. The inhibition of polymerization amounted to 22 minutes. The hardening temperature was 70°C.

* Subscript is somewhat illegible—Trans. note.

Example 4. MGF-9, which was loaded with an ABN (0.5 wt.%) inhibitor and an ISP_3 (0.026 wt.%) inhibitor was poured into the first reaction vessel. The same materials were introduced into the second vessel as into the first. In both vessels, the initial concentration of inhibitors was identical. In the first vessel, the hardening was conducted immediately after the preparation of the polymerization-capable composition. The contents of the second vessel (without initiator) were kept in the refrigerator for 60 days. Then the initiator was introduced and hardening was conducted. The inhibition of polymerization in the first and second vessels was practically the same (53.5 and 52 min, respectively). Thus, iminoxyl free radicals possess such valuable properties as a stability of inhibiting capacity over time. Hardening was conducted at 70 °C.

Example 5. MGF-9, which was loaded with ABN inhibitor (1.7 wt.%) and inhibiting additions of ISP_3 (0.01 wt.%), ISP_2 (0.014 wt.%) and ISP_4^* (0.01 wt.%), respectively, was poured into three reaction vessels. The final degree of hardening in all cases is practically identical: 95 wt.% in the three vessels (with additions of iminoxyl free radical). The hardening temperature in all cases was 60 °C.

* Although this subscript appears to be 4, it may also be 1, 2 or 3, since 4 is not defined—Trans. note.

Example 6. MGF-9, which was supplied with ABN inhibitor (0.5 wt.%) and ISP,* inhibitor (0.067 wt.%) was poured into the reaction vessel. Hardening was conducted at 70 °C. The color of the polymer obtained with the addition of iminoxyl free radicals was the same (colorless).

[Printing information is given at the bottom page—Translator's note]

* Subscript is illegible—Trans. note.



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

№ SU (11) 334845 A

ЗСД С 08 И 63/52; С 08 Р 4/42

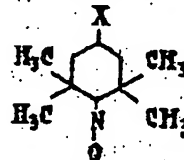
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

- (21) 1465313/23-05
(22) 22.07.70
(46) 30.01.84. Бюл. № 4
(72) Л.И.Махонина, Г.В.Королев
и Э.Г.Розанцев
(71) Филиал Института химической
физики АН СССР
(53) 678.764.43(088.8)

(54)(57) СПОСОБ ИНГИБИРОВАНИЯ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТОВ ПУТЕМ ВВЕДЕНИЯ В ПОЛИМЕРИЗУЕМУЮ МАССУ ИНГИБИТОРА, ОТЛИЧАЮЩИЯСЯ ТЕМ, ЧТО, С ЦЕЛЮ РАСШИРЕНИЯ АССОРТИМЕНТА ИНГИБИТО-

ров, обладающих хорошей совместимостью с олигомерной композицией, и уменьшения окраски полимера, в качестве ингибитора применяют соединения, имеющие иминоксильные свободные радикалы общей формулы



где X - CH₃, CHOH, CHOCOR, CO, CNHCH₂.

Möglichkeit der Inhibierung radikalischer Polymerisation
von Oligoetheracrylats

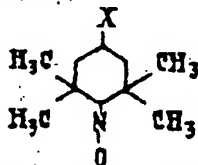
334'845

2

Известен способ ингибирования радикальной полимеризации олигоэфиракрилатов путем введения в полимеризуемую массу ингибитора, например гидрохинона с добавками

Недостатком применяемого ингибитора является небольшая его эффективность при отсутствии I_2 . Добавление I_2 вызывает затруднения, поскольку он реагирует с компонентами полимеризуемой композиции, бесполезно расходуясь. Кроме того, после полимеризации получают окрашенный материал.

Предлагается в качестве инициатора полимеризации олигоэфиракрилатов применять соединения, имеющие низкомолекулярные свободные радикалы общей формулы

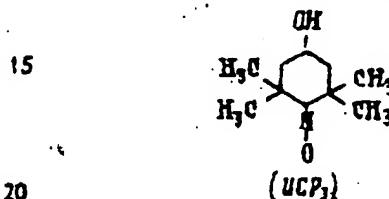
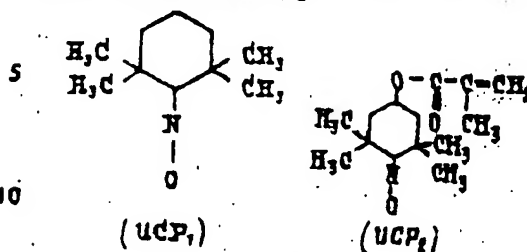
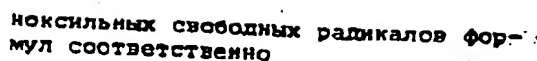


где X - CH_2 , CNOH , CNOCOH , CO , $\text{C}(\text{NH}_2)_2$.

Применение этих соединений ежегодно, так как окислительные свойства радикалы обладают хорошей совместимостью с органическим материалом и практически не окисляют готовые изделия из полимеров.

Пример 1. В четыре реакционных сосуда заливают полимеризационноспособную композицию диметакрилатбистирилглюкольфталата (МГО-9), заправленную инициатором — азобисизобутиронитрилом (АБН) в количестве 1,7 вес.%, и добавляют минимальные свободный радикал — 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксил (ИСП₁) в количестве 0,009; 0,22; 0,045; 0,062 вес.%, соответственно. Во всех сосудах наблюдают задержку полимеризации и тем большую, чем больше была концентрация введенного ингибитора. Так, например, в первом сосуде задержка полимеризации (иными словами жизнеспособность композиции) составляет 18,75 мин, во втором — 36 мин, в третьем — 81,75 мин, в четвертом — 106 мин. Температура отверждения во всех случаях 60°C.

Пример 2. В три реакционных сосуда заливают МГФ-9, заправленную азобисизобутиронитрилом в количестве 1,7 вес.%. В полимеризационную композицию МГФ-9 вводят добавки иминоксильных свободных радикалов (в одинаковых мольных концентрациях). В первый сосуд вводят 0,01, во второй 0,014, а третья 0,01 вес.% ими-



Во всех случаях наблюдают одну и ту же жизнеспособность композиции (— 20 мин). Температура отверждения 60°C.

25 П р и м е р 3. В реакционный со-
суд заливают МГО-9, заправленную
инициатором АБН (0,5 вес.%) и ингиби-
тором ИСР₃ (0,025 вес.%). Задержка по-
лимеризации составляет 22 мин. Тем-
30 пература отверждения 70°C.

Пример 4. В первый реакционный сосуд заливают МГФ-9, запроваленную инициатором АВН (0,5 вес. %) и ингибитором ИСР₃ (0,026 вес. %). Во второй сосуд помещают то же самое, что и в первый. В обоих сосудах молярные концентрации ингибиторов одинаковы. В первом сосуде отверждение проводят сразу же по приготовлении полимеризационноспособной композиции. Содержимое второго сосуда (без инициатора) выдерживают в холодильнике 60 дней. Затем вводят инициатор и проводят отверждение. Задержка полимеризации в первом и втором сосудах практически одна и та же (53,5 и 52 мин соответственно). Таким образом, иминоксильные свободные радикалы обладают таким ценным свойством, как стабильность ингибирующей способности во времени. Отверждение проводят при 70°C.

Пример 5. В три реакционных сосуда заливают МГФ-9, заправленную инициатором АЕН (1,7 вес.%) и ингибирующими добавками ИСР₁ (0,01 вес.%), ИСР₂ (0,014 вес.%) и ИСР₃ (0,01 вес.%) соответственно. Конечная глубина отверждения во всех случаях практически одна и та же: в трех сосудах (с добавками иницирующего свободного радикала) 95 вес.%. Температура отверждения во всех случаях 60°C.

Пример 6. В реакционный
65 сосуд заливают МГО-9, заправленную

инициатором АБН (0,5 вес.%) и инициатором ИСР (0,067 вес.%). Отверждение проводят при 70°C. Цвет полимера,

полученного с добавкой кминоксильного свободного радикала, одинаков (бесцветный).

Редактор Н. Загребельная

Техред М. Гергель

Корректор А. Зимокосов

Заказ 1063/3

Тираж 469

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытия

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ИПП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4